第29卷 第3期　　材 料 研 究 学 报　　Vol. 29 No. 3
2015 年 3 月　　CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH　　March 2015

拓扑量子材料与量子反常霍尔效应*

何 珂　薛其坤

(清华大学物理系 低维量子物理国家重点实验室 北京 100084)

摘 要 简要综述自从2005年前后发展起来的一类新的材料体系-"拓扑"量子材料，它包含拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体、拓扑超导体和拓扑半金属等。这类材料中较强的自旋轨道耦合作用导致了包括量子反常霍尔效应在内的丰富多彩的量子现象，有可能对未来低能耗电子学、拓扑量子计算和清洁能源等技术的发展具有重大的推动作用。

关键词 综述，拓扑绝缘体，量子霍尔效应，量子反常霍尔效应

分类号 O469　　文章编号　1005-3093(2015)03-0161-17

Topological Quantum Materials and Quantum Anomalous Hall Effect

HE Ke**　XUE Qikun**

(State Key Laboratory of Low-Dimensional Quantum Physics, Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 11174343.

Manuscript received August 12, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)62794866, E-mail: kehe@tsinghua.edu.cn, qkxue@mail.tsinghua.edu.cn.

ABSTRACT We briefly review topological quantum materials, a new system of materials developed since 2005, including topological insulators, topological crystalline insulators, topological superconductors, and topological semimetals. The strong spin-orbit coupling in these materials lead to rich quantum phenomena such as quantum anomalous Hall effect, which can significantly promote the developments of new technologies such as low-energy-consuming electronics, topological quantum computation, and green energy.

KEY WORDS review, topological insulator, quantum Hall effect, quantum anomalous Hall effect

1 前言

材料科学和凝聚态物理学的发展相辅相成。一方面，新材料的发现和对材料新的认识会促使物理学家修正和完善凝聚态物理理论体系；另一方面，凝聚态物理学概念上的突破也会帮助材料学家有目的地寻找新的材料体系或在已有材料中发现新的性质。近三十年来凝聚态物理学中一个重大的概念上的突破是数学中拓扑概念的引入。在上世纪80年代初量子霍尔效应发现后，人们逐渐认识到，如果材料的电子结构具有独特的拓扑性质，将有可能在宏观尺度表现出各种量子效应。这为我们打开了一扇通往一个新的材料世界——拓扑量子材料世界的大门。2005年前后，拓扑绝缘体的发现大大拓宽了拓扑量子材料的研究范围。基于拓扑绝缘体，理论物理学家预言了多种不同于量子霍尔体系的拓扑量子物态。更重要的是，人们发现很多材料，甚至人们所长期熟知的材料属于拓扑绝缘体，可能会显示宏观尺度的新奇量子效应。磁性掺杂拓扑绝缘体薄膜中量子反常霍尔效应的实现，不但成功证明了如何通过对拓扑绝缘体材料的调控获得量子效应，还为拓扑量子材料的应用带来了希望。本文从量子霍尔效应开始回顾拓扑量子材料概念和实验的发展，这些拓扑量子材料包括拓扑绝缘体、拓扑晶体绝缘体、拓扑超导体和拓扑半金属等，并重点介绍拓扑绝缘体材料和量子效应方面的研究现状和结果，尤其是磁性拓扑绝缘体中的量

* 国家自然科学基金11174343资助项目。
2014年8月12日收到初稿。
本文联系人：何 珂；薛其坤，院士

子反常霍尔效应的理论和实验。

2 量子霍尔效应与材料电子结构的拓扑性质

在微观世界, 粒子的运动由量子力学规律支配, 会表现出和宏观世界物质运动完全不同的现象和规律。例如, 宏观世界中物质的运动总会伴随着或多或少的能量损耗。然而在微观世界却并非如此, 在一个原子中, 电子围绕着原子核的运动是无能耗的。正是这种无能耗运动保证了原子结构乃至整个物质世界的稳定性。原子中电子能够无能耗运动原因是其占据在一个能量一定的量子态, 不会因为微小的扰动而变化, 这是一种典型的量子力学效应。事实上, 在20世纪初, 正是对这个问题的思考导致了量子力学诞生[1]。

当大量原子聚集在一起形成宏观尺寸的材料, 电子的运动会发生怎样的变化? 在绝缘材料中, 电子仍旧保持在每个原子或相邻原子间形成的化学键附近的微观尺度内做局域运动, 和单个原子的情况没有本质区别。这种局域运动的电子保持着无能耗的量子力学特征, 却无法传递宏观电流。而在金属材料中, 电子可以运动更长的距离, 从而可以传导宏观电流。然而, 电子在长距离的运动中总是会被杂质或晶格振动散射到不同的量子态, 这就导致了能量损耗的产生。金属中电阻的存在以及通过电流时发热的现象(焦耳定律)即是由这种散射造成的。

那么有无可能找到一类材料, 既可以像金属一样在宏观尺度导电, 又可以像绝缘体一样保持电子无能耗的量子力学性质? 或者广义上有没有可能找到可以在宏观尺度展现电子量子效应的材料？可以想象, 这种量子材料将具有和传统材料完全不同的性质, 如果可以大规模应用, 不但会对材料学科带来革命性的影响, 还将大大地推动技术的进步。

实际上, 人们早在20世纪初就已发现第一种量子材料, 这就是人们所熟知的超导体。一个超导体在温度降至某临界温度以下时, 其电阻会突然降至零, 从而可以无能量损耗的传输电流。在超导态中, 传导电子形成库珀对(Cooper pair), 具有玻色子的性质。大量库珀对可以凝聚在一个量子态, 无法被散射到其他量子态, 因此不会有能量损耗[2]。实现室温下的超导材料是人们长期以来的梦想, 经过近百年的探索, 人们已获得临界温度超过100 K的超导材料, 然而这离室温仍有很远的距离。一个更严重的问题是, 由于超导机制的复杂性, 人们对超导温度是否真的可以到达室温、如何使超导温度提高到室温仍没有统一而明确的认识。历史上大部分重要的超导材料如铜基高温超导和铁基超导材料的发现都有很大的偶然性。

量子霍尔效应的发现为量子材料的发展开辟了另一条截然不同的路径。霍尔效应是自然界最基本的电磁现象之一。将一个通电的导体置于垂直于电流方向的磁场中, 在同时垂直于磁场和电流的方向将会测到一个电压(霍尔电压), 这个效应就是霍尔效应。普通非磁导体的霍尔电阻(霍尔电压/电流)一般正比于磁场的大小, 比值的正负和大小由导体载流子的极性和浓度决定, 通常被称为正常霍尔效应[4]。1980年, Klaus von Klitzing在研究半导体异质界面处的二维导电层(称为二维电子气, two-dimensional electron gas)在低温、强磁场环境下的输运性质时发现, 其霍尔电阻在强磁场下偏离与磁场的线性关系, 呈现出阶梯形状(见图1a)。每个阶梯平台所对应的电阻值精确满足 $h/\nu e^2$, 其中 h 为普朗克常数, e 为电子电量, ν 为一个整数。对应于每个平台, 纵向电阻会降至零, 说明电子的无能耗运动。以上两种现象清楚的表明这是一种量子力学效应[3]。值得注意的是, 这种效应在几毫米尺寸的样品中也可以观测到, 说明这是一种宏观尺度的量子现象。这个效应后来被称为整数量子霍尔效应。在整数量子霍尔效应中, 由于霍尔电阻可以达到非常精确的量子化数值, 且对样品的尺寸、杂质等因素不敏感, 因此可以用其来精确标定电阻单位欧姆以及精细结构

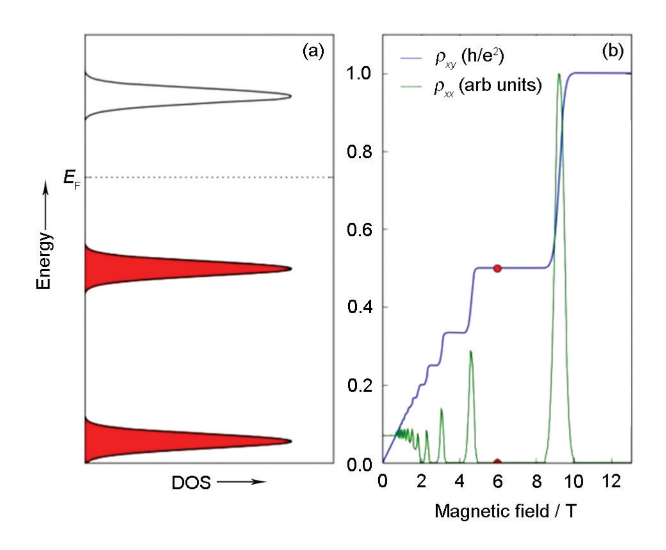


图1 二维电子气在强磁场下的朗道能级和整数量子霍尔效应, 右图蓝线和绿线分别代表霍尔电阻和纵向电阻(图片来自维基百科)

Fig.1 Landau levels (a) and integer quantum Hall effect (b) formed in two-dimensional electron gas in strong magnetic field. The blue and green lines in figure(b) indicate Hall and longitudinal resistances, respectively. (Figure from wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_Hall_effect)

常数的数值。

两年后, 崔琦、施特默等人在更高迁移率的III-V化合物半导体界面的二维电子气样品中发现 ν 为某些分数取值的量子霍尔效应, 被称为分数量子霍尔效应[5]。整数量子霍尔效应和分数量子霍尔效应的发现, 分别于1985年和1998年获得诺贝尔物理学奖。它们的重要性在于向人们揭示了一类全新的物质形态: 拓扑量子物态。

拓扑是数学上的一个概念。例如, 一个面包圈上有一个洞, 这个洞的存在使得面包圈的表面无法通过连续、平滑的变化变成一个像橙子一样没有洞物体的表面。洞的数目就是区别一个三维空间中的二维面的一个拓扑特征, 它的特点是对细节和连续变化不敏感。材料的性质主要由其电子能带结构决定。如果能在一个材料的电子能带结构中找到类似的拓扑特征, 且此材料的物理量或量子态决定于这个拓扑特征, 就可以获得随材料的缺陷、杂质能细节不敏感的物理性质或量子态。

金属性的二维电子气中在垂直方向强磁场作用下, 电子会呈现局域的回旋运动。与此相对应, 其准连续能带也会转变为分立的朗道能级。当费米能级处于朗道能级之间时, 系统就成为一个绝缘体(图1a)。理论物理学家发现, 二维电子气在磁场下形成的这种绝缘体的能带具有和真空、金刚石、Al_2O_3等常见的绝缘体的能带不同的拓扑特征, 可以被称为拓扑非平庸的(topologically non-trivial)绝缘体, 或简称拓扑绝缘体[7]。由于其拓扑特征由第一Chern不变量(以著名数学家陈省身的名字命名)定义, 所以也可称为Chern绝缘体。需要注意的是, 历史上这个名词是在后文介绍的时间反演不变拓扑绝缘体发现之后出现的, 因此“拓扑绝缘体”通常特指时间反演不变拓扑绝缘体, 本文如不加特别说明也如此使用。

量子霍尔系统的拓扑特征是由被填充的朗道能级数目 ν 决定的, 样品的霍尔电阻则取决于这个拓扑特征和一个量子化的常数: $h/\nu e^2$, 因此其数值大小对样品细节不敏感。对量子霍尔效应有贡献的是处于样品边缘的 ν 个导电通道, 被称为边缘态(edge states)。样品边缘同时也是朗道能级所构成的拓扑非平庸绝缘体和拓扑平庸的真空(绝缘体)的边界, 为了实现拓扑性质的变化, 在边界附近必然会发生朗道能级穿越费米能级的情况, 因此必然会存在金属性的边缘态。量子霍尔效应边缘态的特点是手性的(chiral), 也就是说在磁场一定的情况下, 电子只能沿着样品的边缘往一个方向(顺时针或逆时针取决于磁场方向)运动(图2a)。这导致其无法被杂质或晶格振动散射到反方向运动的量子态(背散射被禁止), 这正是量子霍尔效应中纵向电阻为零的起源。

量子霍尔效应的边缘态在宏观尺寸无能耗的特征非常类似于超导, 可以用于电子传输。然而量子

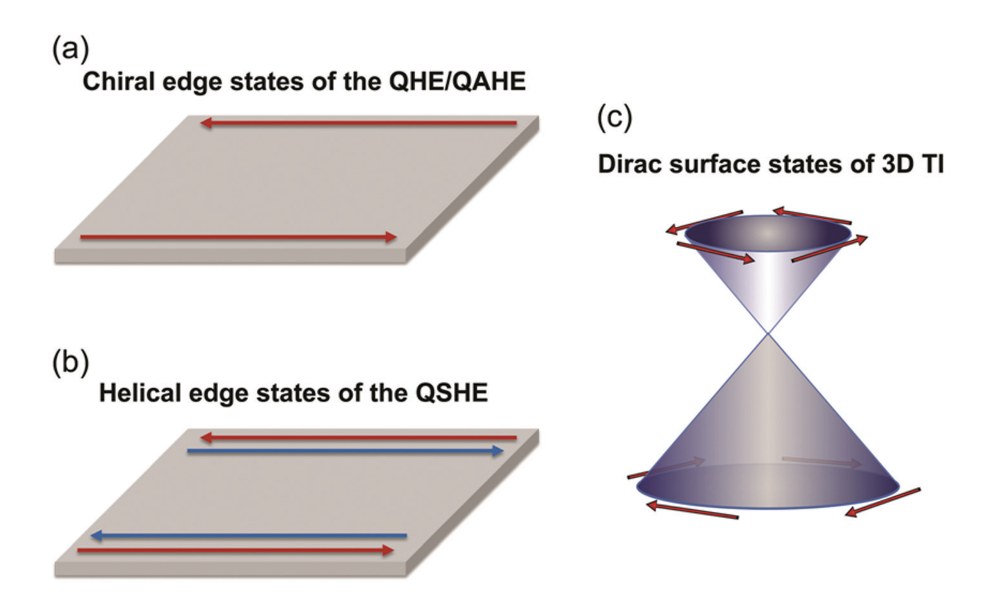


图2 量子霍尔效应/量子反常霍尔效应的手性边缘态、量子自旋霍尔效应的螺旋性边缘态, 以及三维拓扑绝缘体的狄拉克表面态的示意图。(a)、(b)中箭头代表电流方向, 颜色代表自旋方向; (c)图中箭头代表自旋方向

Fig.2 Schematics of chiral edge states of quantum Hall effect/quantum anomalous Hall effect (a), helical edge states of quantum spin Hall effect (b), and Dirac surface states of three-dimensional topological insulator. The arrows in (a) and (b) indicate current direction. The line colors indicate spin direction. The arrows in (c) indicate spin direction

霍尔效应的实现需要几个特斯拉的强磁场, 这对于大部分应用是非常困难的。那么有没有可能存在不需要外加磁场的量子霍尔效应呢? 既然量子霍尔效应是由磁场下材料电子结构的非平庸拓扑性质导致, 如果可以找到某种材料其电子结构本身就具有类似的非平庸拓扑性质, 就可以在没有外磁场的情况下获得量子霍尔效应。1988年, Haldane提出了第一个不需外加磁场的量子霍尔系统的模型[8]。这个模型基于单原子层石墨的二维六角蜂窝型晶格, 也就是后来所称的石墨烯。众所周知, 石墨烯具有在动量空间呈狄拉克锥形色散关系无能隙电子能带结构。Haldane在石墨烯中引入一个假想的周期磁场(但宏观没有净磁场), 这会导致其能带的狄拉克点处打开一个能隙, 从而转变成一个绝缘体。这个绝缘体具有和 ν=1 的量子霍尔系统类似的拓扑性质, 可以在没有外加磁场的情况下显示量子霍尔效应。Haldane模型是个离现实很远的模型: 在当时单层石墨烯还无法在实验上实现, 这个工作也没有提出如何在石墨烯中引入周期磁场。但是这个工作首次使人们认识到不依赖外磁场的“天然”拓扑量子材料是可能存在的。Haldane模型也为后来的拓扑绝缘体和量子反常霍尔效应的很多理论发展奠定了基础。

3 拓扑绝缘体: 理论、材料与量子效应

3.1 拓扑绝缘体的理论发展

2004年Geim和Novoselov成功制备出单原子层的石墨烯[9], 这种材料迅速吸引了大量研究者的关注, 基于石墨烯的Haldane模型也重新回到人们视野。2005年, Kane和Mele在Haldane的石墨烯模型基础上引入自旋轨道耦合作用代替原先的假想周期磁场。结果他们发现石墨烯的狄拉克点处也会打开一个能隙, 而所获得的绝缘体也具有拓扑非平庸的电子结构。与量子霍尔系统不同, 这种拓扑绝缘体保持着时间反演对称性, 其拓扑特征由Z2拓扑不变量而非Chern不变量定义, 因此称为时间反演不变拓扑绝缘体或Z2拓扑绝缘体[10]。

时间反演不变拓扑绝缘体不需要外加磁场就可以实现, 然而这种拓扑绝缘体不会显示量子霍尔效应而是会显示量子自旋霍尔效应。量子自旋霍尔效应可以看作是磁场方向相反的两个量子霍尔效应的叠加, 在其边缘存在两个自旋方向和运动方向都相反的螺旋性的(helical)边缘态, 不同于量子霍尔效应的手性(chiral)边缘态, 这是由拓扑绝缘体的时间反演对称性决定的(图2b)。在量子自旋霍尔效应中, 量子化的并非横向(霍尔)电压, 而是横向的自旋积累; 纵向电阻也并非零, 而是和电极数有关的一个量子化电阻。量子自旋霍尔效应的边缘态具有线性的能量-动量色散关系, 构成一维的狄拉克锥。与Kane和Mele的工作几乎同时, 张首晟通过另外的理论途径独立提出了量子自旋霍尔效应[11]。

随后, 物理学家认识到可以将时间反演不变的拓扑绝缘体从二维系统推广到三维系统[12, 13]。三维拓扑绝缘体的体能带在费米能级处具有能隙, 在其表面却具有无能隙的表面态。这种表面态的能量-动量色散关系具有类似于石墨烯电子态的二维狄拉克锥形结构。但与石墨烯截然不同的是, 这种表面态除狄拉克点之外都是自旋极化的, 因此有可能直接产生自旋相关的效应(图2c), 这为自旋电子学的发展等提供了全新的途径。

时间反演不变拓扑绝缘体在其概念被提出后迅速引起人们的关注并发展成为凝聚态物理的一个热点领域, 主要原因是人们很快发现大量材料属于这一类拓扑绝缘体。这大大拓宽了拓扑量子材料和效应的研究范围, 使人们看到了拓扑量子材料和效应未来应用的可能性[14, 15]。

下面将我们将分别介绍二维拓扑绝缘体和三维拓扑绝缘体材料的研究进展。

3.2 二维拓扑绝缘体材料

人们最早提出的二维拓扑绝缘体是具有自旋轨道耦合的石墨烯[10]。然而真实的石墨烯的自旋轨道耦合非常弱, 其在狄拉克点打开的能隙甚至远远小于1 meV, 这么小的能隙使得人们不可能在实验上观测到量子自旋霍尔效应, 因此石墨烯并不能算一个真正的二维拓扑绝缘体材料。第一个现实的二维拓扑绝缘体材料是由张首晟等人所预言的(Hg, Cd)Te/HgTe/(Hg, Cd)Te量子阱[16]。 HgTe的体能带具有独特的能带反转结构, 这使得HgTe量子阱厚度满足特定条件时会变成二维拓扑绝缘体相, 其能隙最高可达90 meV。由于在红外探测器方面的应用,(Hg, Cd)Te/HgTe/(Hg, Cd)Te量子阱在人们认识到其拓扑性质之前就已经被长期研究过, 并已经可以获得非常高质量的样品。图3a所示为Molenkamp组按照张首晟的理论制备的(Hg, Cd)Te/ HgTe/(Hg, Cd)Te量子阱样品结构示意图[17]。可以看到, 为了优化材料的载流子迁移率, 其实际结构非常复杂。他们利用微加工手段将这种量子阱制成不同大小的六端霍尔器件, 最终在30 mK的极低温度下, 在HgTe层厚度超过6.3 nm、约1微米大小的霍尔器件样品中测量到了在 $h/2e^2$ 附近的纵向电阻的平台, 观察到了量子自旋霍尔效应[18](图3b)。后来他们又通过非定域输

运实验观察到了量子自旋霍尔边缘态的存在[19]。但是, 他们的实验至今为止还没有被其他的研究组独立证实。

高质量(Hg, Cd)Te/HgTe/(Hg, Cd)Te量子阱的制备需要非常专门的分子束外延设备和微加工技术, 世界上只有很少几个实验室可以制备这种样品, 这导致在这个方向进一步的研究进展较为缓慢。不仅如此,(Hg, Cd)Te/HgTe/(Hg, Cd)Te量子阱热稳定性差、含毒性元素, 不利于大规模生产和应用。因此, 人们一直期待能够找到替代其他更好的二维拓扑绝缘体材料。

2008年, 张首晟研究组预言了一种基于传统III-V族半导体的二维拓扑绝缘体材料: AlSb/InAs/GaSb/AlSb量子阱[20]。其中AlSb是宽能隙半导体构成的势垒层, InAs和GaSb是窄能隙半导体。在InAs和GaSb形成的异质结中GaSb的价带顶位于InAs的导带底之上。在这个结构中, GaSb与InAs层分别被对方和AlSb层限制, 导致在GaSb中形成的能量最高的空穴型量子阱子带处于InAs中形成的能量最低的电子型量子阱子带之上, 这个能带反转导致了系统的拓扑非平庸的性质。杜瑞瑞研究组在这个体系中观测到了量子自旋霍尔效应的行为, 证实了其二维拓扑绝缘体的性质[21]。最近他们通过在体系中掺入杂质和引入应力的方法, 提高了量子自旋霍尔效应的观测温度, 可以在30 K左右的温度下测到清楚的量子平台, 结果比德国在II-VI族半导体的结果要漂亮的多。目前看来, AlSb/InAs/GaSb/AlSb量子阱是很有发展潜力和应用希望的二维拓扑绝缘体材料。

除此之外, 理论物理学家一直在寻找成分结构更加简单、能隙更大的二维拓扑绝缘体材料。既然石墨烯的主要问题是弱的自旋轨道耦合, 寻找二维拓扑绝缘体材料的一个自然的选择就是那些具有类石墨烯结构但更强自旋轨道耦合的材料。沿着这条思路, 理论物理学家先后预言了具有接近二维蜂窝结构的Bi[22, 23]、Si、Ge[24]、Sn[25]等元素的单层或几层薄膜是二维拓扑绝缘体。这些材料均由单个元素构成, 结构非常简单, 其中有的具有较大的能隙, 尤其是Sn薄膜的能隙可以达到上百毫电子伏[25]。实验上, 目前人们已经在三维拓扑绝缘体Bi_2Te_3的表面外延生长出了二维蜂窝结构的Bi薄膜, 利用角分辨光电子能谱观测到了可能显示二维拓扑绝缘体相的能带结构, 并通过扫描隧道谱观测到边缘态存在的迹象[26, 27], 但二维拓扑绝缘体的标志性特征-量子自旋霍尔效应目前还没有被观测到。主要原因是作为衬底的Bi_2Te_3本身往往就具有较好的导电性, 因此输运测量很难分辨出Bi薄膜本身的输运性质。六角蜂窝结构的Si薄膜也被称为硅烯, 最近已在Ag表面制备出来[28, 29]。然而, 由于同样的衬底导电问题, 很难对其进行输运研究。人们还预言$ZrTe_5$薄膜是具有高达400毫电子伏特能隙的二维拓扑绝缘体, 但还没有相关的实验报道[30]。

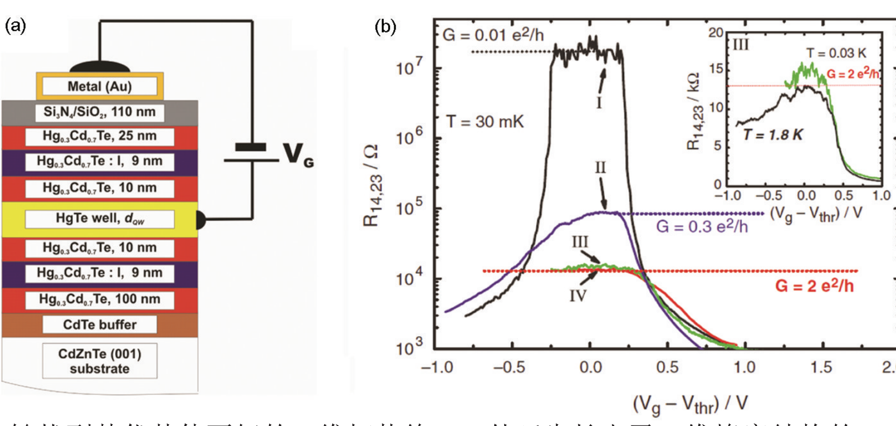


图3 二维拓扑绝缘体(Hg, Cd)Te/HgTe/(Hg, Cd)Te量子阱的结构示意图和量子自旋霍尔效应的实验结果(图片来自参考文献[18])

Fig.3 Structure of two-dimensional topological insulator (Hg, Cd)Te/HgTe/(Hg, Cd)Te quantum well(a) and the experimentally measured quantum spin Hall effect (b) (Figure from Ref. [18])

3.3 三维拓扑绝缘体材料

Fu和Kane在2007年的理论工作中提出一个甄别三维拓扑绝缘体材料的简便方法, 大大简化了理论上寻找三维拓扑绝缘体材料的过程[13]。利用此方法, 他们预言$Bi_{1-x}Sb_x$合金材料当x处于0.07和0.22之间时变成三维拓扑绝缘体。三维拓扑绝缘体可以通过角分辨光电子能谱确定布里渊区两个时间反演不变点(time reversal invariant points)之间表面态穿越费米能级的次数确定: 奇数次为拓扑绝缘体, 偶数次为普通绝缘体。Z. Hasan研究组利用角分辨光电

子能谱研究了高温烧结方法制备的$Bi_{1-x}Sb_x$合金样品的表面态能带结构, 发现x处于0.07和0.22之间的样品两个时间反演不变点之间表面态穿过费米能级的次数为5次, 从而第一次实验证实了三维拓扑绝缘体的存在[31]。

然而, 由于$Bi_{1-x}Sb_x$合金很小的体能隙(只有30 meV)、化学结构无序和表面态结构复杂等特点, 对其进一步深入的研究非常困难。很快, 张首晟、方忠和戴希、Hasan等人找到了更好的一类三维拓扑绝缘体材料, 这就是Bi_2Se_3家族拓扑绝缘体, 即Bi_2Se_3, Bi_2Te_3和Sb_2Te_3[32, 33]。这类材料具有斜方六面体晶体结构, 沿Z方向每5个原子层形成一个quintuple layer, 简写成QL(见图4a的示意图)。每个QL内的5个原子层之间是很强的共价型相互作用, 而QL之间的作用力则很弱, 属于范德瓦尔斯型。理论计算表明, 在这类由V族元素和VI族元素组成的化合物中, 只有Bi_2Te_3、Sb_2Te_3与Bi_2Se_3属于拓扑绝缘体。它们的体能隙最大可达0.3 eV(Bi_2Se_3), 远远大于$Bi_{1-x}Sb_x$, 且表面态只包含在Γ点附近的单个狄拉克锥(Bi_2Se_3能带结构的理论计算结果见图4b, 角分辨光电子能谱测量结果见图4c), 比$Bi_{1-x}Sb_x$的表面态简单的多, 这为三维拓扑绝缘体表面态性质的研究提供了很大的便利。这一族三维拓扑绝缘体材料很快引起了很多研究者的兴趣, 是目前被研究的最多的拓扑绝缘体材料[33, 34]。

除了Bi_2Se_3家族材料外, 人们还发现了其他材料体系在某些化学组成或条件(如应力)下呈现三维拓扑绝缘体的特征, 它们包括三元硫族化合物(如$TlBiVI_2$、$TlSbVI_2$, 其中VI代表硫族元素)、焦绿石(pyrochlore)结构的氧化物(如$A_2B_2O_7$, 其中A为稀土元素(如Sm、Eu), B为5d元素(如Ir))、赫斯勒(Heusler)和半赫斯勒金属间化合物、Ce填充的方钴矿(skutterudite)型化合物(如$CeOs_4As_{12}$和$CeOs_4Sb_{12}$)、具有I-III-VI_2或II-IV-V_2组分的黄铜矿(chalcopyrite)半导体(Ag_2Te)等等[35], 有些已被光电子能谱实验证实是三维拓扑绝缘体。这些材料体系具有不同的结构和性质: 有的具有强各向异性, 有的具有强电子关联, 有的容易通过掺杂转变为磁性或超导材料。这些丰富多彩的性质为人们研究拓扑绝缘体材料提供了很大的方便。

从材料学角度看, 三维拓扑绝缘体和二维拓扑绝缘体没有本质区别。将三维拓扑绝缘体材料制成

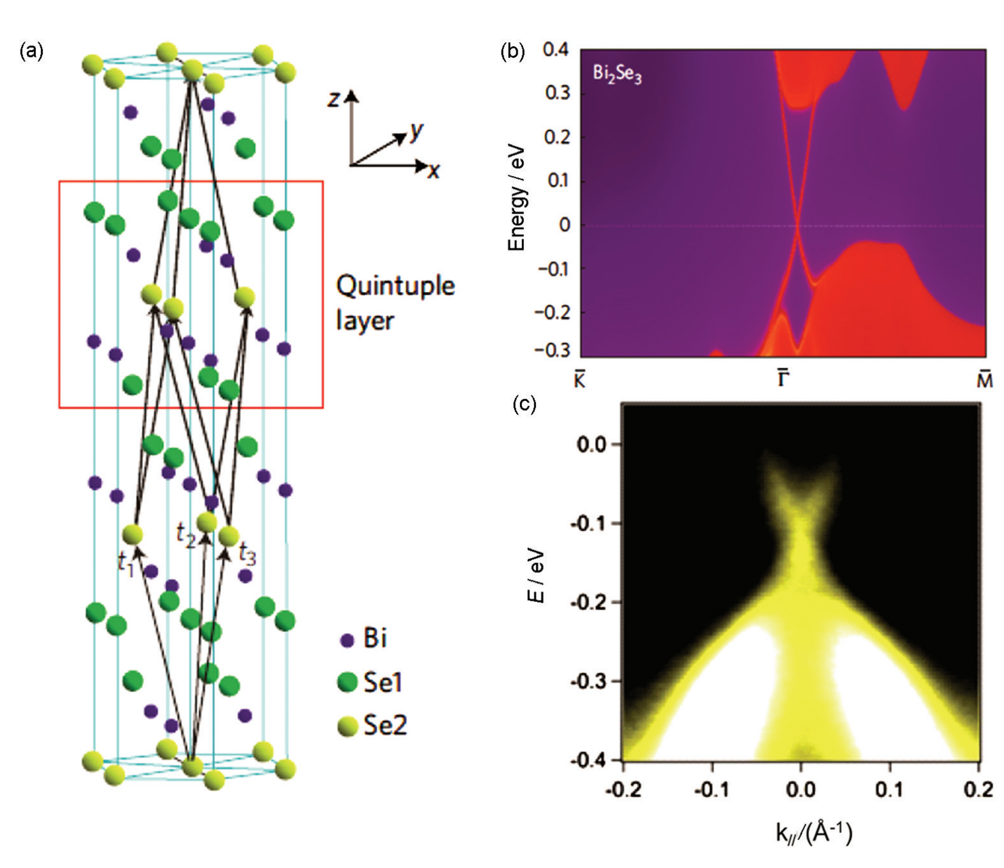


图4 三维拓扑绝缘体Bi_2Se_3的晶格结构示意图及其表面态能带结构的计算结果和角分辨光电子能谱测量结果。(部分图片来自文献[32])

Fig.4 Crystal structure (a) and theoretically calculated (b) and experimentally measured (c) surface band structure of three-dimensional topological insulator Bi_2Se_3. (Part of figure from Ref.[32])

厚度为几个纳米的量子薄膜, 人们就有可能会得到二维拓扑绝缘体相[36], 而将二维拓扑绝缘体一层一层的叠加成三维系统, 在某些条件(例如应力)下也可以得到三维拓扑绝缘体相, 这无疑增加了拓扑材料的选择范围[37, 38]。

三维拓扑绝缘体的实验研究所面临的主要问题之一是体载流子的贡献。三维拓扑绝缘体绝大部分有趣的性质和量子效应来源于位于体能隙中的狄拉克表面态, 由于拓扑绝缘体材料属于窄能隙半导体, 制备过程中容易产生空位式(vacancy)和反占位式(antisite)缺陷, 这些缺陷导致体材料是金属型的。要解决这个问题, 首先要设法提高三维拓扑绝缘体材料的质量, 其次要能够实现对材料的电子结构和化学势进行有效调控, 第三要尽量提高表面态的比重。

很多研究组尝试利用化学掺杂的方法来调节拓扑绝缘体材料的载流子浓度, 如在Bi_2Se_3中掺杂Ca或Mg可以实现电荷中性甚至空穴型的样品[39-41]。由于Bi_2Te_3通常显示n型, 而Sb_2Te_3则通常显示p型, 将二者混合形成三元的拓扑绝缘体化合物$(Bi, Sb)_2Te_3$, 可以实现从n型到p型的自由调控[42, 43]。用Se替代Bi_2Te_3中的Te可以形成有序的三元材料Bi_2Te_2Se, 可以大大降低体载流子的浓度。在这些材料的输运性质研究中, 人们可以很容易地观测到狄拉克表面态的贡献, 甚至表面态的Shubnikov-de Haas(SdH) 振荡[44-46]。

上述三个问题均可以通过分子束外延制备高质量薄膜得到解决。分子束外延生长的薄膜的电子结构和化学势很容易通过生长条件、层厚、表面和界面的化学环境、栅极电压等手段所控制。薄膜材料的表面/体积比远远大于体相材料, 在电输运等测量中表面态对整体性质的贡献更加显著。

薛其坤研究组在国际上首先建立了Bi_2Se_3家族三维拓扑绝缘体薄膜的生长动力学, 实现了薄膜的逐层生长, 得到了宏观尺寸上厚度均一的薄膜。他们通过对分子束外延生长动力学的控制, 大幅度减少了材料的缺陷密度和缺陷导致的电子或空穴掺杂[47-50]。图6展示了他们利用分子束外延技术生长的Bi_2Se_3薄膜从1 QL到6 QL不同层厚的角分辨光电子能谱变化情况[49]。清晰的量子阱态显示出薄膜在宏观范围具有均一厚度和很高的质量, 在膜厚低于6 QL时可以清楚地看到由于薄膜上下两个表面态的杂化导致的狄拉克表面态的能隙。不仅如此, 通过化学成分控制和施加栅极电压他们还实现了Bi_2Se_3家族三维拓扑绝缘体外延薄膜的化学势的调控。高质量、可控的三维拓扑绝缘体薄膜的实现为各种量子效应的研究奠定了坚实的基础。

3.4 拓扑绝缘体的量子效应

拓扑绝缘体材料的重要性在于与狄拉克边缘态或表面态相关的各种新奇量子现象。二维拓扑绝缘体中的量子自旋霍尔效应已经在实验上被观测到, 在前文中已做了介绍。对三维拓扑绝缘体, 最早观测到的性质之一是背散射缺失现象, 也就是表面态电子遇到杂质后不可能被散射回相反方向的性质。研究者通过扫描隧道谱, 得到了三维拓扑绝缘体表面态准粒子干涉条纹。分析准粒子干涉条纹, 他们在$Bi_{1-x}Sb_x$合金和Bi_2Te_3中证实了背散射缺失现象的存在[51, 52]。三维拓扑绝缘体表面态的另外一个特征是其朗道量子化行为与普通的二维自由电子气不同: 首先, 狄拉克点附近的表面态在磁场下会形成零阶的朗道能级, 不随磁场的变化而变化; 其次, 狄拉克表面态不同级数的朗道能级之间不是等间距的。利用强磁场下的扫描隧道谱技术, 人们在Bi_2Se_3、Bi_2Te_3和Sb_2Te_3中均观测到了狄拉克表面态独特的朗道量子化行为[53-56]。

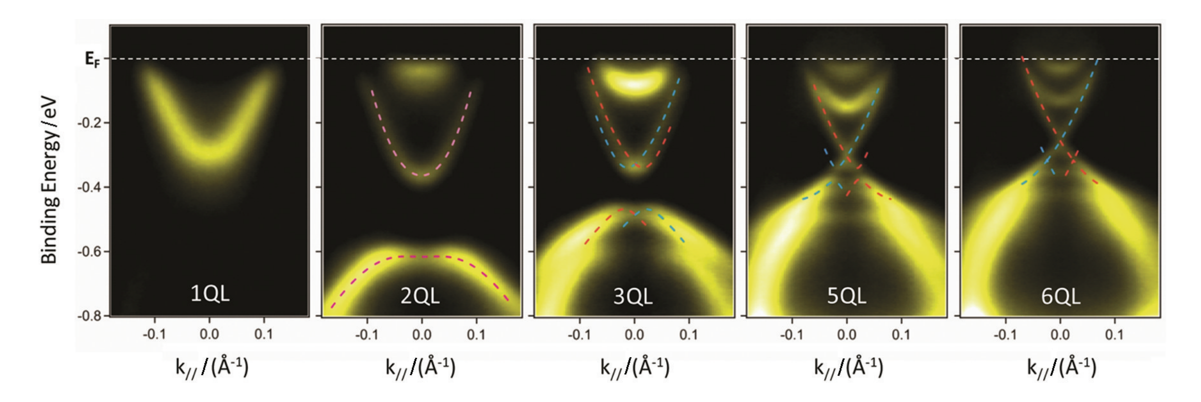


图5 角分辨光电子能谱测量的分子束外延生长的Bi_2Se_3薄膜表面能带结构随层厚的变化。(图片来自参考文献[49])

Fig.5 Evolution of the surface band structure of MBE-grown Bi_2Se_3 thin films with thickness measured with ARPES. (Figure from Ref. [49])

朗道能级的观测预示有希望观测到表面态的量子霍尔效应, 这是三维拓扑绝缘体很多量子效应的基础。如果要在实验上观测到, 样品要具有很高的表面电子迁移率和很低的体载流子浓度。CdTe衬底上外延生长的HgTe薄膜在其厚度小于几十纳米时, 在应力作用下HgTe薄膜会变成三维拓扑绝缘体[37]。由于利用分子束外延人们可以获得非常高质量的HgTe材料, Molenkamp组观测到了狄拉克表面态的量子霍尔效应[38]。最近, 在Bi_2Se_3家族三维拓扑绝缘体中, 有几个研究组也观测到了量子霍尔效应。

激子凝聚效应是三维拓扑绝缘体薄膜中另外一个有趣的量子效应。激子是半导体中电子和空穴在库仑作用下组成的准粒子。激子是波色子, 在低温下可以发生波色爱因斯坦凝聚。激子凝聚现象类似超流和超导, 也是一种宏观的量子效应。以往对激子凝聚的预言都是在被绝缘层分隔的双层量子霍尔系统提出来的, 样品的制备是很大的挑战。由于高质量的三维拓扑绝缘体薄膜是天然的双层量子霍尔系统, 因此更容易观测到这个效应[57]。

除了以上讨论的各种量子效应外, 拓扑绝缘体与磁性或超导材料相结合也会产生非常有趣的量子现象。在拓扑绝缘体中引入磁性会导致量子反常霍尔效应、拓扑磁电效应、磁单极效应等现象, 引入超导则会产生马约拉纳(Majorana)态。量子反常霍尔效应已经在磁性拓扑绝缘体中实现, 这是继量子自旋霍尔效应之后在拓扑绝缘体中被观测到的又一个重要的量子效应, 也是目前唯一被证实的一个重要效应。

4 磁性拓扑绝缘体与量子反常霍尔效应

在量子自旋霍尔效应中, 自旋和运动方向均相反的两个边缘态在实空间处于同一位置, 只有在二者之间完全不发生散射的情况下, 才可以实现零能耗输运。时间反演对称性保证了两个边缘态之间的弹性散射不会发生, 却无法保证不具备时间反演对称性的非弹性散射过程的发生。因此, 量子自旋霍尔效应只有在样品尺寸小于非弹性散射平均自由程时才能观测到, 这大大增加了其应用的难度。对于量子霍尔效应, 两个运动方向相反的边缘态在实空间上处于样品两端, 只要样品尺寸不是太小, 任何二者之间的散射都会被禁止。因此量子霍尔效应是一种更容易被应用的拓扑量子效应, 实现Haldane设想的零磁场量子霍尔效应对未来的应用具有非常重要的意义。

霍尔效应可以在零磁场下出现, 这就是铁磁材料中的反常霍尔效应(anomalous Hall effect)[58, 59]。在正常霍尔效应发现后不久, 霍尔就观测到铁磁材料的霍尔电阻与外磁场强度的非线性依赖关系—在低场下具有很大的斜率。这种低场下很强的霍尔效应反映了铁磁材料的磁化强度随磁场的变化, 后来被称为反常霍尔效应[58]。当铁磁薄膜具有垂直于膜面的易磁化轴, 即使外磁场为零时薄膜仍旧可以保持垂直膜面的自发磁化, 因此反常霍尔效应是不需要外磁场的一个重要效应。

反常霍尔效应是磁性材料中常见的效应, 已经被发现一百多年了, 但是其机制一直没有一个定论。有些人认为它主要是由材料能带的性质决定的, 被称为内在(intrinsic)机制; 另一些人则认为反常霍尔效应主要由杂质散射所引起, 被称为外在(extrinsic)机制[59]。在量子霍尔效应发现以后, 理论物理学家发现, 反常霍尔效应的内在机制具有和量子霍尔效应类似的表达式, 可以看作是量子霍尔效应在铁磁金属中的非量子化版本。反过来, 如果可以实现具有拓扑非平庸电子结构的二维铁磁绝缘体, 其反常霍尔电阻就有可能被量子化, 从而实现零磁场下的量子霍尔效应。这种由铁磁材料自发磁化导致的不需外磁场的量子霍尔效应被称为量子反常霍尔效应(quantum anomalous Hall effect)(图6)。

理论物理学家提出过几种可能实现量子霍尔效应的铁磁材料系统[59, 60], 但实验上的进展很小, 拓扑

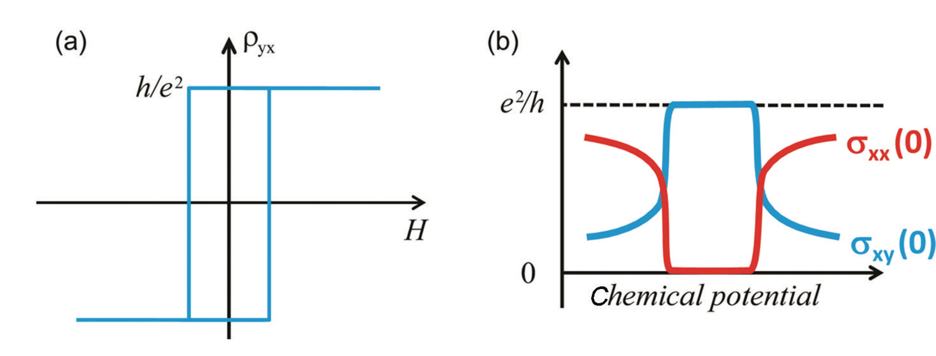


图6 量子反常霍尔效应示意图: 霍尔电阻随磁场的变化及霍尔电导和纵向电导随化学势的变化

Fig.6 Schematics of quantum anomalous Hall effect: magnetic field dependence of the Hall resistance (a); chemical potential dependence of the Hall and longitudinal conductances (b)

绝缘体的发现为量子反常霍尔效应的实现带来了新的希望。无论是二维拓扑绝缘体还是三维拓扑绝缘体, 在其中引入铁磁性破坏其时间反演对称性都有可能导致量子反常霍尔效应[61-65]。在二维拓扑绝缘体中引入铁磁性会破坏其自旋和电子运行方向均相反的一对边缘态中的一支, 使螺旋性的边缘态变为手性的边缘态, 从而使量子自旋霍尔效应变为量子反常霍尔效应[62, 64]。对于一个三维拓扑绝缘体薄膜(侧表面对电导的贡献可以忽略), 在其中引入易磁化轴垂直于膜面的铁磁性, 其上下表面态会在狄拉克点处会各打开一个能隙。这种被磁化打开能隙的狄拉克表面态是具有非平庸拓扑性质的绝缘体, 而且上下两个表面态具有不同的拓扑性质。在这种情况下, 手性的边缘态会在上下两个不同拓扑相边界的薄膜侧面出现, 当费米能级同时处于上下两个表面能隙之间时, 就可以观测到量子反常霍尔效应[63, 65]。

无论对于二维拓扑绝缘体还是三维拓扑绝缘体, 如果要实现量子反常霍尔效应, 都需要在其中引入铁磁性, 需要将材料制备成薄膜结构并去除边缘态之外载流子的贡献, 其中最困难之处是如何在拓扑绝缘体材料中引入铁磁性。在半导体或绝缘体材料中引入铁磁性是过去二十年蓬勃发展的自旋电子学领域中的一个核心问题, 最终成功的例子不多。对于量子反常霍尔效应, 问题变得更加复杂: 不但要在拓扑绝缘体中实现铁磁性还要同时保证材料完全绝缘性质, 否则边缘态的量子霍尔效应会被其他导电通道掩盖。自然界中大部分的铁磁材料是金属, 铁磁绝缘材料并不多见。对于稀磁半导体材料, 体自由载流子是铁磁性必不可少的媒介, 因此无法在材料完全绝缘的情况下保持铁磁性。

有两种途径可以在拓扑绝缘体中引入铁磁性。一是通过铁磁/拓扑绝缘体异质界面, 二是拓扑绝缘体的磁性杂质掺杂。在铁磁(FM)/三维拓扑绝缘体(TI)/铁磁(FM)三明治结构中, 上下铁磁层分别会在三维拓扑绝缘体的上下表面态打开能隙, 这会导致量子反常霍尔效应[63]。对于厚度仅有一两个原子层的二维拓扑绝缘体, 或许一个铁磁层就足以使其产生量子反常霍尔效应。铁磁层的材料必须为铁磁绝缘体, 以避免其产生导电通道。近几年, 科学家们一直在寻找合适的铁磁绝缘体材料以实现它与拓扑绝缘体的异质结构。例如, EuS是一种居里温度为16.6 K的铁磁绝缘体, 人们已制备出Bi_2Se_3/EuS的异质结构, 并在Bi_2Se_3中观测到了EuS所诱导的铁磁性的存在[66]。但到目前为止, 在该体系测到的反常霍尔效应数值离量子化还很远。一个主要原因是铁磁层和拓扑绝缘体层之间电子结构的耦合比较弱, 不足以在拓扑绝缘体中诱导出足够强的铁磁性。但由于居里温度超过室温的铁磁绝缘体是存在的, 如钇铁石榴石$Y_3Fe_5O_{12}$的居里温度可达550 K, 因而在铁磁绝缘体/拓扑绝缘体结构中有望实现室温的量子反常霍尔效应, 是目前拓扑绝缘体领域的一个重要研究方向。

在拓扑绝缘体中实现铁磁性的另一个途径是磁性杂质掺杂, 这也是在磁性半导体和绝缘体领域常用的一种方法[67, 68]。这种方法的关键在于找到合适长程铁磁耦合机制, 因为原子间直接铁磁耦合的作用距离仅有零点几个纳米, 而对于磁性掺杂半导体或绝缘体而言, 磁性杂质原子的间距远远大于此长度。在典型的Mn掺杂稀磁III-V族半导体材料中, 铁磁性来源于由体载流子作为媒介的RKKY型相互作用[67]。这种铁磁耦合机制无法用于实现量子反常霍尔效应, 因为当体载流子耗尽时铁磁性就会消失。有理论提出三维拓扑绝缘体的狄拉克表面态也可以作为RKKY型长程铁磁交换作用的媒介[69]。这种狄拉克表面态诱导的RKKY型铁磁性不需要体载流子的存在, 当费米能级接近狄拉克点(表面载流子浓度最低)时反而铁磁耦合更强, 因此从理论上讲可以实现量子反常霍尔效应。方忠、戴希和张首晟等人的理论工作表明, Bi_2Se_3族拓扑绝缘体所具有的反带结构可以使其价电子即使在绝缘态时也具有巨大van Vleck磁化率, 掺杂原子的磁矩可以通过这个巨大的van Vleck磁化率铁磁耦合起来, 在没有载流子的情况下也可以在拓扑绝缘体中实现铁磁性, 这为基于Bi_2Se_3家族拓扑绝缘体材料的量子反常霍尔效应的实现带来了希望[64]。

实验上, 由于已在(Hg, Cd)Te/HgTe/(Hg, Cd)Te量子阱结构中实现量子自旋霍尔效应, 人们首先尝试了该体系的磁性掺杂。在Mn掺杂的HgTe层中, 人们在小于1 T的低磁场下观测到了量子化的霍尔效应。由于无法在这种材料中实现铁磁序, 零磁场量子霍尔效应无法在这种材料中实现。在三维拓扑绝缘体的概念提出之前, 人们已对Sb_2Te_3中磁性元素(V、Cr等)掺杂进行过研究, 结果显示可以得到很好的铁磁性[70]。Hor等人在高温烧结的Mn掺杂的Bi_2Te_3中实现了居里温度为12 K、易磁化轴垂直于解理面的铁磁性[71]。在Fe或Mn掺杂的Bi_2Se_3中, 人们通过角分辨光电子能谱观测到了表面态Dirac点处打开的能隙, 但没有清楚的证据表明长程铁磁序的存在[72, 73]。在Mn掺杂的$Bi_2(Se, Te)_3$中, 人们观测

到随载流子浓度降低铁磁性增强, 并猜测这可能是由Dirac表面态作为媒介的RKKY型铁磁性[74]。但是, 由于材料的质量问题, 这些实验结果距离量子反常霍尔效应的实现仍有较大的距离。

利用分子束外延技术可以获得高质量、性质可控的薄膜, 利用其非平衡生长性质还可以进一步获得均匀且高磁性掺杂浓度的半导体/绝缘体。清华大学薛其坤领导的团队对Bi_2Se_3族拓扑绝缘体的磁性掺杂进行了系统的尝试。他们发现, Cr掺杂对Bi_2Se_3族拓扑绝缘体材料的晶格破坏较小, 且其掺杂方式主要为替代式, 并且在Bi_2Te_3和Sb_2Te_3中均实现长程铁磁性[75]。他们在Cr掺杂的Bi_2Se_3中没有观察到铁磁性, 后来的研究表明长程铁磁序的缺失是由两个因素造成: 首先, 在Bi_2Se_3中Cr原子分布不均匀, Cr原子会形成超顺磁团簇, 这些团簇具有短程铁磁序但没有长程铁磁序[76]; 其次, 当Cr掺杂浓度较高时, Cr对Bi的替代会显著降低材料的自旋轨道耦合, 使得体能带由反带结构变回正常能带结构。后者使系统转变为一个拓扑平庸的绝缘体相, 因而破坏了依赖于反能带结构的van Vleck磁耦合机制[77]。

Cr掺杂的Bi_2Te_3和Sb_2Te_3具有很好的长程铁磁序, 且易磁化轴垂直于膜面, 这为量子反常霍尔效应的实现建立了基础。为了最终观测到量子反常霍尔效应, 还需要消除材料中的体能带贡献的载流子。Bi_2Te_3的Cr掺杂一般是电子型掺杂, 而对Sb_2Te_3则一般为空穴型。将二者混合成Cr掺杂的$(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$三元拓扑绝缘体化合物, 人们就可以通过调节Bi与Sb的配比实现对载流子浓度的有效调控。实验发现, 随着Bi和Sb的配比变化, 可以将Cr掺杂的$(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$薄膜的载流子类型从空穴型调控到电子型。无论载流子浓度和类型如何, 霍尔电阻都呈现很好的磁滞回线形状, 这说明薄膜具有不依赖于载流子的长程铁磁序, 薄膜的居里温度随载流子的浓度和类型变化很小(图7a-f)。这表明在这个材料中的确存在van Vleck机制导致的铁磁绝缘体相[75]。由于磁性产生的能隙很小(几个meV), 很难单单靠材料化学配比的控制使费米能级位于能隙中, 这一点可以通过场效应来实现, 即通过介电层栅极对薄膜施加电场来控制费米能级的位置。在低温下钛酸锶具有很大的介电常数(在2 K时高至20000), 是个理想的材料。在实验中, 他们直接利用厚度达0.5 mm的钛酸锶衬底作为栅极介电层, 这避免了各种介电层沉积和微加工过程对拓扑绝缘体薄膜的破坏[78](图7g, h)。

在钛酸锶衬底上5 QL厚的Cr掺杂$(Bi, Sb)_2Te_3$

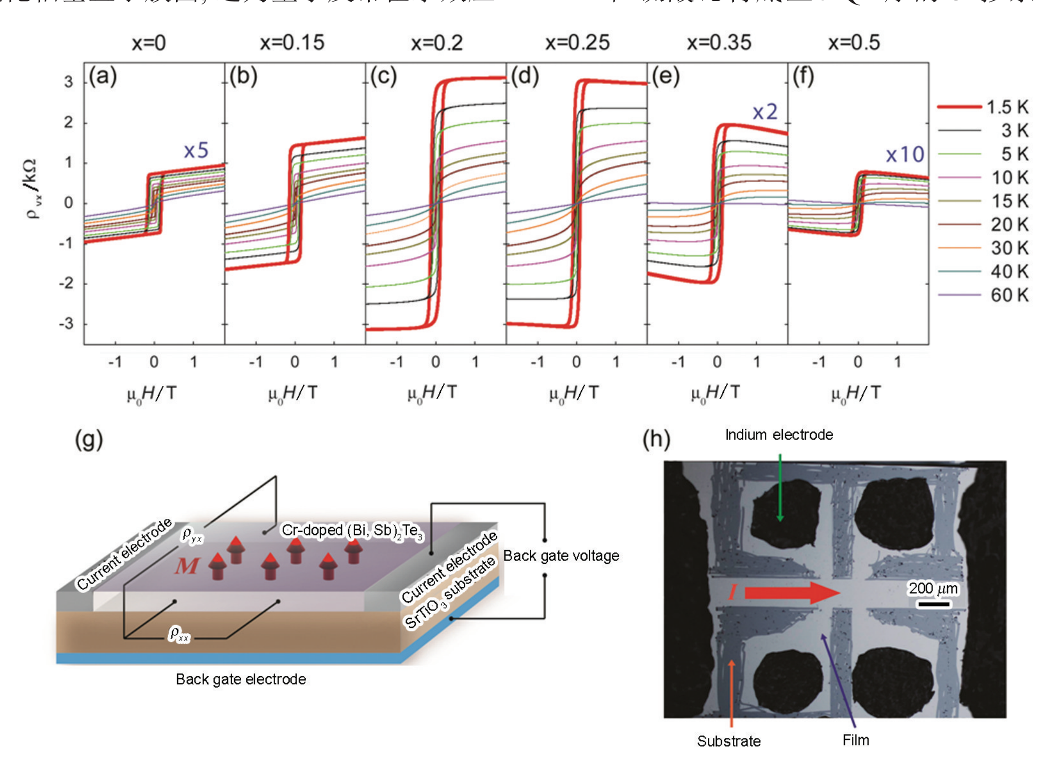


图7 不同Bi掺杂量的Cr掺杂的$(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$薄膜霍尔电阻随磁场的变化(a-f)以及利用钛酸锶衬底作为介电层的场效应器件的示意图(g)和真实器件照片(h)

Fig.7 Hall traces of Cr-doped $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ films with different Bi concentrations (a-f) and a schematic (g) and optic microscope photo of the field-effect device of Cr-doped $(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ film with $SrTiO_3$ substrate as gate dielectric (Figure from Ref. [75, 79])

薄膜中, 薛其坤研究团队第一次观测到了量子反常霍尔效应[79]。图8a显示的是在30 mK的超低温下不同栅极电压下薄膜的反常霍尔电阻随磁场的变化情况, 可以看到反常霍尔电阻随栅极电压显著变化, 在−1.5 V时达到最大值h/e^2。在此栅压下, 霍尔电阻随磁场没有变化, 从零场到高场始终保持在量子电阻的平台。零磁场下霍尔电阻和纵向电阻随栅极电压的变化如图8b所示, 可以看到霍尔电阻在−1.5 V附近呈现高度为1 h/e^2的平台, 与此同时纵向电阻显著的下降, 最低达到0.1 h/e^2。这意味着能量损耗的显著降低, 是量子霍尔态的典型特征。

非零的纵向电阻是因为除了边缘态之外仍存在其它的导电通道。在一般的量子霍尔效应中, 磁场起两个作用: 一是产生具有拓扑非平庸特征的朗道能级结构, 二是使边缘态之外的电子局域化从而不贡献电导。在量子反常霍尔系统中, 尽管拓扑非平庸的电子结构不需要外磁场来产生, 然而没有磁场的帮助, 量子阱态、表面态等导电通道仍然会贡献电导, 导致了非零的纵向电阻。通过施加一个外加磁场使这些电子局域化, 就可以实现彻底的零电阻, 在实验中他们也的确证实了这一点。图9显示了霍尔电阻和纵向电阻随磁场的变化曲线, 可以看到除矫顽场附近的峰之外, 纵向电阻随磁场增加逐渐下降, 在10特斯拉以上完全降至零。与此同时, 霍尔电阻保持在h/e^2的量子平台上, 说明体系在此过程中始终处于一个量子霍尔态。以上实验结果确定无疑地证明了量子反常霍尔效应的实现。

量子反常霍尔效应的实验观测结束了人们对于无磁场量子霍尔效应长达25年的追寻, 为拓扑绝缘体中其它量子现象的研究奠定了基础, 也使得量子霍尔效应的无能耗边缘态在电子传输方面的应用成为可能。

5 量子自旋霍尔效应和量子反常霍尔效应在低能耗电子传输中的应用

二维拓扑绝缘体中的量子自旋霍尔效应和磁性拓扑绝缘体中的量子反常霍尔效应的共同特点是都具有可以无能耗传导电子的边缘态。这两个效应的相继实验实现使得人们可以开始严肃的考虑它们在电子传输中应用的可能性。下面我们将简单介绍为了使量子自旋霍尔效应和量子反常霍尔效应得以应用所需要解决的问题。对这些问题的解决则依赖于

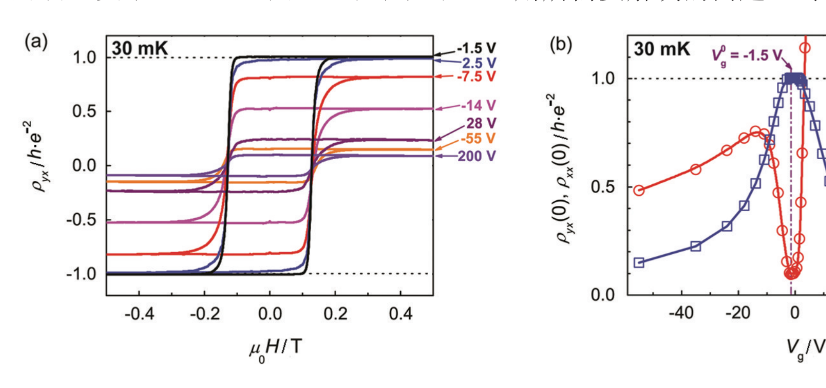


图8 量子反常霍尔效应的实现: 不同栅压下霍尔电阻随磁场的变化及零磁场下的霍尔电阻(蓝色)和纵向电阻(红色)随偏压的变化

Fig.8 Experimental realization of the QAH effect: (a) Magnetic field dependence of ρ_{yx} at different V_gs, (b) Dependence of ρ_{yx} (0) (blue) and ρ_{xx} (0) (red) on V_g (Figure from Ref. [79])

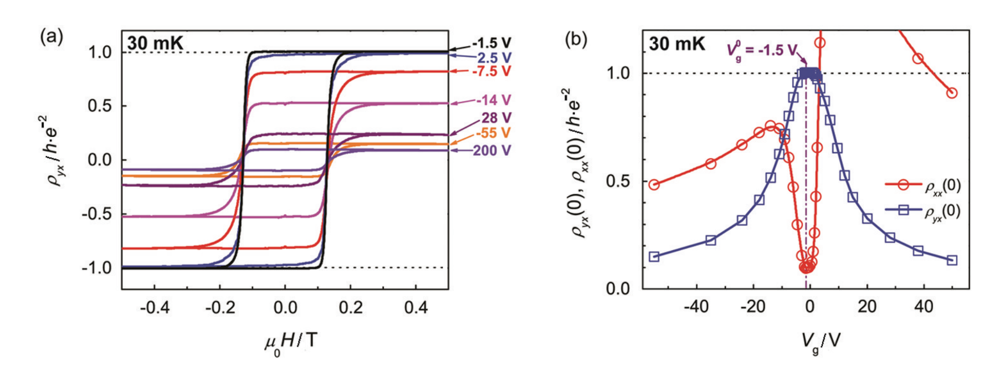


图9 强磁场下的量子反常霍尔效应: 霍尔电阻及纵向电阻随磁场(最大18特斯拉)的变化

Fig.9 The QAH effect under strong magnetic field measured at 30 mK: Magnetic field dependence of ρ_{yx} (a) and ρ_{xx} (b) (Figure from Ref. [79])

对拓扑绝缘体材料性质的进一步改善, 这将是拓扑绝缘体乃至整个拓扑量子材料领域下一步的主要努力方向之一。

5.1 温度

目前量子自旋霍尔效应和量子反常霍尔效应的应用所面临的一个最大的问题是它们仍需要在很低的温度下才能够实现。量子自旋霍尔效应和量子反常霍尔效应的首次实验观测均是在100 mK以下的极低温。最近有人报道了在30 K温度下的量子自旋霍尔效应, 但这离实用温度比如液氮温度仍旧有很大距离, 远远低于目前超导体的最高转变温度。要使这两种拓扑量子效应得到实际应用, 必须设法使它们在更高的温度乃至室温实现。

低温在实现量子自旋霍尔效应和量子反常霍尔效应中的最主要作用是抑制无能耗边缘态之外的导电通道。在量子自旋霍尔效应或量子反常霍尔效应的薄膜中除了边缘态外还存在量子阱态(薄膜尺寸效应造成的量子化的体能带)和表面态, 这些态传输电子是有能耗的。边缘态在能量上处于薄膜的量子阱态或表面态的能隙之中。在绝对零度时, 当费米能级处于能隙之中从而只穿过边缘态时, 只有边缘态可以导电。但当温度不为零时, 量子阱态或表面态的载流子会被热激发, 即使边缘态的电子也有可能被激发到量子阱态或表面态中。当量子阱态和表面态对电导的贡献接近或超过边缘态时, 整个系统的能耗将不能忽略, 量子自旋霍尔效应或量子反常霍尔效应的信号也将被掩盖。

为了解决这个问题, 关键是要增加量子自旋或量子反常霍尔系统的能隙。对于量子自旋霍尔效应, 能隙是二维拓扑绝缘体导带量子阱态底和价带量子阱态顶之间的能量差。这个能隙的大小是由材料的自旋轨道耦合强度决定的, 但也和具体材料的性质有关。前文已经提到, 通过理论计算, 人们已经预言了几种具有更大能隙的二维拓扑绝缘体, 能隙最大可达几百meV。实验上, 杜瑞瑞等人在二维拓扑绝缘体AlSb/InAs/GaSb/AlSb量子阱中通过对应力的调控提高了能隙的大小, 从而在30 K的温度下观测到了清楚的量子自旋霍尔效应的平台。这大幅提高了量子自旋霍尔效应的温度, 为其应用带来了曙光。

对于量子反常霍尔系统, 能隙大小取决于两个因素: 一是拓扑绝缘体材料的体能隙, 它由材料自旋轨道耦合强度决定, 另一个是在拓扑绝缘体中铁磁性的居里温度。很多拓扑绝缘体材料的体能隙可以达到几百毫meV, 因此提高实现量子反常霍尔效应温度的关键在于提高铁磁居里温度。目前, 人们只在磁性掺杂的Bi_2Se_3族拓扑绝缘体薄膜中观测到了量子反常霍尔效应。在这类材料中, 前期的理论和实验工作表明其居里温度是有可能超过液氮温度的, 但很难超过室温。室温下量子反常霍尔效应更有希望在拓扑绝缘体和铁磁绝缘体的异质结构中实现。自然界存在居里温度超过室温的铁磁绝缘体, 如钇铁石榴石, 居里温度可达550 K。这为室温下量子反常霍尔效应的实现带来了希望, 然而目前为止这方面的实验研究还很初步。

需要注意的是, Cr掺杂的$(Bi, Sb)_2Te_3$的量子反常霍尔效应是在小于100 mK的温度下观察到的, 这个温度远远低于样品的铁磁居里温度(15 K), 现在还不是非常清楚这是由什么因素造成的。一个可能的原因是在磁性掺杂半导体/绝缘体中, 铁磁性并不像一般的铁磁材料那样均匀, 所以有效的能隙对应的温度远远小于居里温度。

除了增大能隙之外, 另一个提高观测温度的可能途径是增加薄膜的晶格无序度。按照凝聚态物理理论, 当金属无序度足够大的时候, 电子的运动会被局域化, 从而转变成为绝缘体(安德森绝缘体)。量子自旋/反常霍尔薄膜的边缘态由于不能发生背散射, 因此不会因为杂质和无序的存在而改变其导电的性质。量子阱态和表面态的电子则会受到无序的影响, 因此引入无序有希望在更高的温度观测到量子反常霍尔效应。有理论工作指出, 在磁性掺杂的三维拓扑绝缘体中, 表面态会被杂质局域化, 只要费米能级处于体能隙中量子反常霍尔效应就应该可以出现。杜瑞瑞等人最近发现, 在AlSb/InAs/GaSb/AlSb量子阱中掺入Si杂质, 可以促使量子自旋霍尔效应的出现。无序、维度、局域化一直是凝聚态物理学界关心的基本理论问题, 系统研究量子自旋/反常霍尔效应和无序、维度、局域化的关系不但对应用至关重要, 也有助于推动凝聚态物理理论的深入发展。

对于量子自旋霍尔效应, 另外一个因素是电子非弹性散射的平均自由程。量子自旋霍尔效应出现的前提是电子不会在两个电子自旋和传播方向相反边缘态之间发生散射。二维拓扑绝缘体的时间反演不变性保证了这种跃迁不会通过弹性散射过程发生, 然而非弹性散射过程不具备时间反演不变性, 有可能造成边缘态间的跃迁从而破坏量子自旋霍尔效应。非弹性散射主要是由材料的晶格振动(声子)造成的, 为了提高温度需要选取电声子作用较弱的材料, 并且要求样品尺寸小于材料的非弹性散射平均自由程。对于量子反常霍尔效应而言, 电子传播方

向相反的边缘态位于样品的不同边缘, 不需要担心非弹性散射的影响。

5.2 磁场

无论是量子自旋霍尔效应还是量子反常霍尔效应原则上都不需要外加磁场。然而对于量子反常霍尔效应, 目前在磁性掺杂拓扑绝缘体薄膜中的实验结果表明仍需要一个磁场才能使其完全实现零能耗。可能的原因有二: 一. 薄膜量子阱态和表面态在零磁场下对电导仍有贡献, 磁场有助于这些拓扑平庸电子态的局域化; 二. 磁场有助于抑制磁性的无序, 提高有效能隙。这样, 降低量子反常霍尔效应所需磁场和提高量子反常霍尔效应所需温度的思路一样, 都需要设法着增加材料的绝缘性和铁磁性。

5.3 边缘态与电极的接触

尽管量子自旋霍尔效应或量子反常霍尔效应的边缘态本身是无电阻的, 但其与电极的连接处却有不能消除的接触电阻。即使对于完美的接触, 每个边缘态和电极之间的接触电阻也不会低于 h/e^2。因此利用量子自旋/反常霍尔边缘态作为导线并不能真正实现完全无能耗的电子传输。这种接触电阻有两个特性: 首先, 其仅存在于接触点, 因此不会像普通电阻一样随样品的长度和截面积变化, 即使对于很细长的量子自旋/反常霍尔样品, 其电阻也不会有变化; 其次, 每个边缘态的接触电阻均为h/e^2(完美接触的情况)。只要将尽可能多的边缘态并联起来, 就可以有效减少总的接触电阻, 从而实现低能耗电子传输。实现多个边缘态的并联的途径有三种:

(1) 高阶量子反常霍尔效应

对于传统的量子霍尔效应, 可以通过改变外磁场获得更高阶的量子霍尔效应, 从而增加边缘态的数目。目前实现的量子反常霍尔体系只包含一个边缘态, 通过对材料电子结构的调控可实现高阶的量子反常霍尔效应。J.Wang 等人预言, 在 Cr 掺杂的 $(Bi, Sb)_2Te_3$ 薄膜中掺入 Se 可以适当降低系统的自旋轨道耦合, 在适当的薄膜层厚下有可能实现多边缘态的量子反常霍尔体系[80]。

(2) 超晶格结构

如果能找到合适的普通绝缘体材料, 将量子自旋/反常霍尔薄膜与普通绝缘体薄膜制成多周期的超晶格结构, 就可以实现多个量子自旋/反常霍尔系统的并联结构。最近, 理论物理学家预言, 有些材料可以天然形成这种超晶格结构, 这就是狄拉克半金属 (Dirac semimetal) 和外尔半金属 (Weyl semimetal)。这两类材料的量子薄膜就分别是量子自旋霍尔薄膜和量子反常霍尔效应与普通绝缘体薄膜的超晶格结构[81-84]。

(3) 排线结构

由于电极和边缘态的接触电阻和薄膜的几何形状无关, 可以将量子自旋/反常霍尔薄膜刻蚀成并排的细线结构, 这样就形成了大量量子自旋/反常霍尔边缘态的并联。这种排线结构可以加工的很密, 一个厘米宽度的薄膜可以加工成几万甚至几十万条并联的细线, 这将大大降低接触电阻的影响。可以想象, 未来利用量子自旋/反常霍尔效应的导线一定是这种细密的排线结构。

可以看出, 要实现量子自旋/反常霍尔效应的边缘态在低能耗输电方面的应用仍旧有很多的问题需要解决, 是以后研究的重要方向。

6 其他拓扑量子材料

除了拓扑绝缘体和磁性拓扑绝缘体之外, 人们还提出了其它几种拓扑量子材料, 它们均具有重要的研究或应用价值, 是目前这个领域的热点方向。

6.1 拓扑超导体

拓扑超导体是目前凝聚态物理领域最热点的研究方向之一。其原因是在拓扑超导体中可能出现的马约拉纳(Majorana)束缚态可以用于容错量子计算(error-tolerant quantum computation)[85]。对于很多计算任务, 量子计算会显出惊人的计算能力。阻碍这种计算能力的主要因素是量子态退相干所导致的错误, 马约拉纳束缚态独特的性质可以解决这个问题。在5/2分数量子霍尔态、p-波超导体和B相He-3超流中都有可能实现马约拉纳态, 但其样品制备和测量都非常困难, 已获得的结果也存在很大的争议。理论物理学家预言, 在普通的s波超导体和拓扑绝缘体薄膜的异质结中, 超导近邻效应会将拓扑绝缘体变成一个拓扑超导体[86]。随后, 人们又提出了几种类似的实现拓扑超导体的结构, 如s波超导体和具有强自旋轨道耦合的半导体薄膜的异质结等等。这些理论进展大大推进了拓扑超导体的研究[85]。

目前已有几个实验报道了拓扑绝缘体或强自旋轨道耦合半导体中的超导近邻效应。贾金锋等通过扫描隧道谱观测到了超导体 $NdSe_2$ 上面的拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 薄膜中近邻效应导致的超导能隙和磁场下的涡旋[87]。在高温超导 BSCCO 和拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 的异质结中, 人们发现 BSCCO 通过近邻效应在 Bi_2Se_3 中诱导的超导性具有s波对称性, 这暗示高温超导材料也可以用于获得拓扑超导体, 这会显著提高拓扑超导体的实现温度[88]。有几个研究组观测到

近邻效应诱导的超导能隙中零能的电导峰，并把它归结为马约拉纳束缚态出现的迹象，其中包括Kouwenhoven组在InSb纳米线中获得的结果[89]。由于很多物理过程都有可能产生零能的电导峰，它是否真的和马约拉纳态有关仍然存在很大的争议。

6.2 拓扑晶体绝缘体

三维拓扑绝缘体的拓扑非平庸性质是受时间反演对称性保护的。L.Fu等人预言了由晶体对称性保护的一类拓扑绝缘体，被称为拓扑晶体绝缘体[90]。拓扑晶体绝缘体的无能隙表面态只在具有特定对称性的表面出现。由于晶体对称性更容易被外电场、应力所改变，拓扑晶体绝缘体很容易应用于场效应器件和压力感应器件。拓扑晶体绝缘体甚至可以在弱自旋轨道耦合的材料中出现，这种情况下其无能隙表面态不再呈现狄拉克型的线性色散关系而是抛物线形色散关系。理论和实验上都已确定了$Pb_{1-x}Sn_xSe(Te)$在特定成分时在低温下处于拓扑晶体绝缘体相[91, 92, 93]。如果在拓扑晶体绝缘体中引入铁磁性，有可能产生高阶的量子反常霍尔效应[94]。

6.3 强关联拓扑绝缘体和分数量子反常霍尔效应

大部分关于拓扑绝缘体的理论基于能带理论，并没有考虑电子-电子关联作用。已发现的拓扑绝缘体材料的电子-电子关联作用较弱，实验结果所揭示的电子结构基本符合能带理论的预测。强电子关联会给材料带来理论难以预测到的丰富物理现象、物理问题和物理性质。对于铜基高温超导材料，很多研究者就认为强电子关联对其较高的超导转变温度起着重要的作用，因此电子关联对拓扑绝缘体电子性质的影响是一个非常有趣的问题。

包含稀土元素的化合物由于其f电子的性质往往具有很强的电子-电子相互作用。这是凝聚态物理中一类典型的强关联体系，被称为重费米子材料(金属)或Kondo绝缘体(绝缘体)。理论物理学家预言，某些Kondo绝缘体具有拓扑非平庸的电子结构和无能隙的表面态，可以称为拓扑Kondo绝缘体[95]。拓扑Kondo绝缘体提供了一个研究拓扑电子态和电子关联作用相互作用的平台。最近的理论和实验工作表明，SmB_6和YB_6是拓扑Kondo绝缘体[96, 97]。由于含稀土元素的化合物往往会表现新奇的超导和磁学性质，对拓扑Kondo绝缘体的研究有望获得非常丰富的研究成果。

分数量子霍尔效应是由电子关联作用所引起的。如果能在磁性拓扑绝缘体中引入很强的电子关联，有可能可以获得分数量子反常霍尔效应，即零磁场下的分数量子霍尔效应按照理论物理学家的最新研究，如果一个量子反常霍尔系统具有非常平坦的能带以至于能带的能量宽度比电子关联能还要小，电子关联就会导致分数量子反常霍尔效应[98-100]，这种拓扑非平庸的平坦能带结构有可能在有机薄膜中实现[101]。

6.4 狄拉克半金属和外尔半金属

如果逐渐减弱一个三维拓扑绝缘体材料的自旋轨道耦合强度，拓扑绝缘体的体能隙会先逐渐减小直至零，随后又逐渐变大。这是一个由三维拓扑绝缘体到三维普通绝缘体的拓扑相变过程。在相变点处，在动量空间中导带底和价带顶会相交于一个点，形成一个无能隙的三维狄拉克锥，可以看成石墨烯的电子结构推广至三维的情况，被称为狄拉克半金属，具有很多有趣的性质[82, 83]。狄拉克半金属的薄膜会自然形成量子自旋霍尔薄膜和普通拓扑绝缘体的超晶格结构[82]。实验上可以通过在拓扑绝缘体中掺杂较轻的元素实现拓扑相变。由于很难在实际中精确调控至零能隙的相变，用这种方式实现三维狄拉克点具有很大的挑战性。有些材料具有受到晶体对称性保护的三维狄拉克点，不会被材料细节参数的改变而破坏，Na_3Bi和Cd_3As_2就属于这类对称性保护的狄拉克半金属[84, 102, 103]。

如果在一个狄拉克半金属中引入铁磁性，它将转变为另一种拓扑材料：外尔半金属[81, 82]。这是一种更加有趣的物质形态，很早以前在A相的He-3超流中被预言过，然而一直没有得到实验的证实。外尔半金属的能带结构在动量空间包含成对的奇点，称为外尔点，实际上它就是动量空间的磁单极子。在外尔半金属某些表面会呈现“费米弧”形的表面态。类似狄拉克半金属，外尔半金属的量子薄膜会呈现量子反常霍尔薄膜和拓扑绝缘体薄膜的超晶格结构。最近方忠研究组的计算表明，$HgCr_2Se_4$即为外尔半金属材料[104]，焦绿石结构的氧化物$RE_2Ir_2O_7$(RE为稀土元素)则是一种强关联的外尔半金属[81]。狄拉克半金属和外尔半金属也是目前拓扑量子材料领域的热点方向。

7 结　论

拓扑绝缘体在近十年的研究进展大大丰富了肇始于量子霍尔效应的拓扑量子材料领域。除了物理学，材料学、化学、电子学等多个学科的研究者已经开始关注这个领域。尽管目前拓扑量子材料距离真正可以应用仍有很长距离，但由于人们对其物理的理解相对清晰，且存在丰富的材料供选择，未来有希望获得较快的发展。材料学方面的研究对于这个领

域的进一步发展尤为重要, 这是因为拓扑量子材料的新奇量子现象主要基于能带理论(具有强关联的拓扑Kondo绝缘体和分数量子反常霍尔效应除外), 因此是否能够实验实现和应用这些性质和量子现象的关键就在于获得高质量、可调控的材料。反过来, 可应用的拓扑量子材料的实现也将大大推动材料学科的发展。

致谢: 作者感谢马旭村、陈曦、贾金锋、王亚愚、吕力、王健、王立莉、季帅华、段文晖、朱邦芬、方忠、戴希、祈晓亮、刘朝星、谢心澄、刘锋、刘莹、沈顺清、付亮、张绳百和张首晟等人的合作和帮助, 感谢国家自然科学基金委、科技部、教育部和中国科学院等部门的经费资助。

参 考 文 献

1 Dirac P A M., The Principles of Quantum Mechanics(Oxford University Press, USA)

2 FENG Dua, JIN Guojun, *Condensed Matter Physics*(Beijing, Higher Education Press, 2013)
(冯 端, 金国钧, *凝聚态物理学*(北京, 高等教育出版社, 2013))

3 Hall E H, On a new action of the magnet on electric currents, American Journal of Mathematics, **2**, 287(1879)

4 Klitzing K V, Dorda G, Peper M, New method for high-accuracy determination of the fine-structure constant based on quantized hall resistance, Physical Review Letters, **45**, 494(1980)

5 Tsui D C, Stormer H L, Gossard A C, Two-dimensional magnetotransport in the extreme quantum limit, Physical Review Letters, **48**, 1559(1982)

6 Avron J E, Osadchy D, Seiler R, A topological look at the Quantum Hall effect, Physics Today, **56**(7), 38(2003)

7 Thouless D J, Kohmoto M, Nightingale M P, et al., Quantized hall conductance in a two-dimensional periodic potential, Physical Review Letters, **49**, 405(1982)

8 Haldane F D M, Model for a quantum hall effect without landau levels: condensed-matter realization of the "Parity anomaly", Physical Review Letters, **61**, 2015(1988)

9 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al., Electric field effect in atomically thin carbon films, Science, **306**(5696), 666(2004)

10 Kane C L, Mele E J, Quantum spin Hall effect in Graphene, Physical Review Letters, **95**, 226801(2005)

11 Bernevig B A, Zhang S C, Quantum spin Hall effect, Physical Review Letters, **96**, 106802(2006)

12 Fu L, Kane C L, Mele E J, Topological insulators in three dimensions, Physical Review Letters, **98**, 106803(2007)

13 Fu L, Kane C L, Topological insulators with inversion symmetry, Physical Review B, **76**, 045302(2007)

14 Hasan M Z, Kane C L, Colloquium: Topological insulators, Reviews of Modern Physics, **82**(4), 3045(2010)

15 Qi X L, Zhang S C, Topological insulators and superconductors, Reviews of Modern Physics, **83**, 1057(2011)

16 Bernevig B A, Hughes T L, Zhang S C, Quantum spin Hall effect and topological phase transition in HgTe Quantum Wells, Science, **314**(5806), 1757(2006)

17 Hinz J, Buhmann H, Schäfer M, et al., Gate control of the giant Rashba effect in HgTe quantum wells, Semiconductor Science and Technology, **21**(4), 501(2006)

18 König M, Wiedmann S, Brüne C, et al., Quantum spin Hall insulator state in HgTe Quantum Wells, Science, **318**(5851), 766(2007)

19 Roth A, Brüne C, Buhmann H, et al., Nonlocal transport in the Quantum Spin Hall state, Science, **325**(5938), 294(2009)

20 Liu C, Hughes T L, Qi X L, et al., Quantum spin Hall effect in inverted type- ii semiconductors, Physical Review Letters, **100**, 236601(2008)

21 Knez I, Du R R, Sullivan G, Evidence for helical edge modes in inverted InAs/GaSb quantum wells, Physical Review Letters, 107, 136603(2011)

22 Murakami S, Quantum spin Hall Effect and enhanced magnetic response by spin-orbit coupling, Physical Review Letters, **97**, 236805 (2006)

23 Liu Z, Liu C X, Wu Y S, et al., Stable nontrivial Z_2 topology in ultrathin Bi(111) films: A first-principles study, Physical Review Letters, **107**, 136805(2011)

24 Liu C C, Feng W, Yao Y, Quantum spin Hall Effect in Silicene and two- dimensional Germanium, Physical Review Letters, **107**, 076802(2011)

25 Xu Y, Yan B, Zhang H J, et al., Large-gap quantum spin Hall insulators in Tin films, Physical Review Letters, **111**, 136804(2013)

26 Hirahara T, Bihlmayer G, Sakamoto Y, et al., Interfacing 2D and 3D topological insulators: Bi(111) bilayer on Bi_2Te_3, Physical Review Letters, **107**, 166801(2011)

27 Yang F, Miao L, Wang Z F, et al., Spatial and energy distribution of topological edge states in single Bi(111) bilayer, Physical Review Letters, **109**, 016801(2012)

28 Vogt P, Padova P D, Quaresima C, et al., Silicene: compelling experimental evidence for Graphenelike two-dimensional Silicon, Physical Review Letters, **108**, 155501(2012)

29 Chen L, Liu C C, Feng B, et al., Evidence for Dirac Fermions in a honeycomb lattice based on Silicon, Physical Review Letters, **109**, 056804(2012)

30 Weng H, Dai X, Fang Z, Transition-metal pentatelluride $ZrTe_5$ and $HfTe_5$: A paradigm for large- gap quantum spin Hall insulators, Physical Review X, **4**, 011002(2014)

31 Hsieh D, Qian D, Wray L, et al., A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase, Nature, **452**(7190), 970(2008)

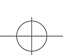
32 Zhang H, Liu C X, Qi X L, et al., Topological insulators in Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface, Nature Physics, **5**(6), 438(2009)

33 Xia Y, Qian D, Hsieh D, et al., Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface, Nature Physics, **5**(6), 398(2009)

34 Chen Y L, Analytis J G, Chu J H, et al., Experimental realization of a three- dimensional topological insulator Bi_2Te_3, Science, **325** (5937), 178(2009)

35 Yan B, Zhang S C, Topological materials, Reports on Progress in Physics, **75**(9), 096501 (2012)

36 Liu C X, Zhang H J, Yan B, et al., Oscillatory crossover from two-



dimensional to three-dimensional topological insulators, Physical Review B, **81**, 041307(R)(2010)

37 Dai X, Hughes T L, Qi X L, et al., Helical edge and surface states in HgTe quantum wells and bulk insulators, Physical Review B, **77**, 125319(2008)

38 Brüne C, Liu C X, Novik E G, et al., Quantum Hall effect from the topological surface states of strained bulk HgTe, Physical Review Letters, **106**, 126803(2011)

39 Hor Y S, Richardella A, Roushan P, et al., p-type Bi_2Te_3 for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications, Physical Review B, **79**, 195208(2009)

40 Hsieh D, Xia Y, Qian D, et al., A tunable topological insulator in the spin helical Dirac transport regime, Nature, **460**(7259), 1101(2009)

41 Kuroda K, Arita M, Miyamoto K, et al., Hexagonally deformed Fermi surface of the 3D topological insulator Bi_2Se_3, Physical Review Letters, **105**, 076802(2010)

42 Zhang J, Chang C Z, Zhang Z, et al., Band structure engineering in $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ ternary topological insulators, Nature Communications, **2**(12), 574(2011)

43 Kong D, Chen Y, Cha J J, et al., Ambipolar field effect in the ternary topological insulator$(Bi_xSb_{1-x})_2Te_3$ by composition tuning, Nature Nanotechnology, **6**(11), 705(2011)

44 Ren Z, Taskin A A, Sasaki S, et al., Large bulk resistivity and surface quantum oscillations in the topological insulator Bi_2Te_2Se, Physical Review B, **82**, 241306(2010)

45 Xiong J, Petersena AC, Qu D, et al., Quantum oscillations in a topological insulator Bi_2Te_2Se with large bulk resistivity(6Ωcm), Physica E, **44**(5), 917(2012)

46 Arakane T, Sato T, Souma S, et al., Tunable Dirac cone in the topological insulator $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$, Nature Communications, **3**(1), 636 (2011)

47 Li Y Y, Wang G, Zhu X G, et al., Intrinsic topological insulator Bi_2Te_3 thin films on Si and their thickness limit, Advanced Materials, **22**(36), 4002(2010)

48 Song C L, Wang Y L, Jiang Y P, et al., Topological insulator Bi_2Se_3 thin films grown on double-layer graphene by molecular beam epitaxy, Applied Physics Letters, **97**(14), 143118(2010)

49 Zhang Y, He K, Chang C Z, et al., Crossover of the three-dimensional topological insulator Bi_2Se_3 to the two-dimensional limit, Nature Physics, **6**(8), 584(2010)

50 Wang G, Zhu X, Wen J, et al., Atomically smooth ultrathin films of topological insulator Sb_2Te_3, Nano Research, **3**(12), 874(2010)

51 Roushan P, Seo1 J, Parker1 C V, et al., Topological surface states protected from backscattering by chiral spin texture, Nature, **460** (7259), 1106(2009)

52 Zhang T, Cheng P, Chen X, et al., Experimental demonstration of topological surface states protected by time-reversal symmetry, Physical Review Letters, **103**, 266803(2009)

53 Cheng P, Song C, Zhang T, et al., Landau quantization of topological surface states in Bi_2Se_3, Physical Review Letters, **105**, 076801 (2010)

54 Hanaguri T, Igarashi K, Kawamura M, et al., Momentum-resolved Landau-level spectroscopy of Dirac surface state in Bi_2Se_3, Physical Review B, **82**, 081305(R)(2010)

55 Jiang Y, Wang Y, Chen M, et al., Landau quantization and the thickness limit of topological insulator thin films of Sb_2Te_3, Physical Review Letters, **108**, 016401(2012)

56 Okada Y, Zhou W, Dhital C, et al., Visualizing Landau levels of Dirac electrons in a one-dimensional potential, Physical Review Letters, **109**, 166407(2012)

57 Seradjeh B, Moore J E, Franz M, Exciton condensation and charge fractionalization in a topological insulator film, Physical Review Letters, **103**, 066402(2009)

58 Hall E H, On the "rotational coefficient" in nicked and cobalt, Philosophical Magazine, **12**, 157(1881)

59 Nagaosa N, Sinova J, Onoda S, et al., Anomalous Hall effect, Reviews of Modern Physics, **82**(2), 1539(2010)

60 Onoda M, Nagaosa N, Quantized anomalous Hall Effect in two-dimensional ferromagnets: Quantum Hall effect in metals, Physical Review Letters, **90**, 206601(2003)

61 Qi X L, Wu Y S, Zhang S C, Topological quantization of the spin Hall effect in two-dimensional paramagnetic semiconductors, Physical Review B, **74**, 085308(2006)

62 Liu C X, Qi X L, Dai X, et al, Quantum anomalous Hall Effect in $Hg_{1-y}Mn_yTe$ quantum wells, Physical Review Letters, **101**, 146802 (2008)

63 Qi X L, Hughes T L, Zhang S C, Topological field theory of time-reversal invariant insulators, Physical Review B, **78**, 195424(2008)

64 Yu R, Zhang W, Zhang H J, et al., Quantized anomalous Hall effect in magnetic topological insulators, Science, **329**(5987), 61(2010)

65 Nomura K, Nagaosa N, Surface-quantized anomalous Hall current and the magnetoelectric effect in magnetically disordered topological insulators, Physical Review Letters, **106**, 166802(2011)

66 Assaf B A, Cardinal T, Wei P, et al., Linear magnetoresistance in topological insulator thin films: Quantum phase coherence effects at high temperatures, Applied Physics Letters, **102**, 012102(2013)

67 Dietl T, Ohno H, Matsukura F, et al., Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors, Science, **287** (5455), 1019(2000)

68 Ohno H, Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic, Science, **281**(5379), 951(1998)

69 Liu Q, Liu C X, Xu C, et al, Magnetic impurities on the surface of a topological insulator, Physical Review Letters, **102**, 156603(2009)

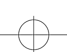
70 Chien Y J, Transition Metal-Doped Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 Diluted Magnetic Semiconductors, Thesis of the University of Michigan, 2007

71 Hor Y S, Roushan P, Beidenkopf H, et al., Development of ferromagnetism in the doped topological insulator $Bi_{2-x}Mn_xTe_3$, Physical Review Letters B, **81**, 195203(2010)

72 Chen Y L, Chu J H, Analytis J G, et al., Massive Dirac Fermion on the surface of a magnetically doped topological insulator, Science, **329**(5992), 659(2010)

73 Xu S Y, Neupane M, Liu C, et al., Hedgehog spin texture and Berry's phase tuning in a magnetic topological insulator, Nature Physics, **8**(8), 616(2012)

74 Checkelsky J G, Ye J, Onose Y, et al., Dirac-fermion-mediated ferromagnetism in a topological insulator, Nature Physics, **8**(10), 729



(2012)
75 Chang C Z, Zhang J, Liu M, et al., Thin films of magnetically doped topological insulator with carrier-independent long-range ferromagnetic order, Advanced Materials, **25**(7), 1065(2013)
76 Chang C Z, Tang P, Wang Y L, et al., Chemical-potential-dependent gap opening at the Dirac surface states of Bi_2Se_3 induced by aggregated substitutional Cr atoms, Physical Review Letters, **112**, 056801 (2014)
77 Zhang J, Chang C Z, Tang P, et al., Topology-driven magnetic quantum phase transition in topological insulators, Science, **339**(6127), 1582(2013)
78 Chen J, Qin H J, Yang F, et al., Gate-voltage control of chemical potential and weak antilocalization in Bi_2Se_3, Physical Review Letters, **105**, 176602(2010)
79 Chang C Z, Zhang J, Feng X, et al., Experimental observation of the quantum anomalous Hall effect in a magnetic topological insulator, Science, **340**(6129), 167(2013)
80 Wang J, Lian B, Zhang H, et al., Quantum anomalous Hall Effect with higher plateaus, Physical Review Letters, **111**, 136801(2013)
81 Wan X, Turner A M, Vishwanath A et al, Topological semimetal and Fermi-arc surface states in the electronic structure of pyrochlore iridates, Physical Review B, **83**, 205101(2011)
82 Burkov A A, Balents L, Weyl semimetal in a topological insulator multilayer, Physical Review Letters, **107**, 127205(2011)
83 Young S M, Zaheer S, Teo J C Y, et al., Dirac semimetal in three dimensions, Physical Review Letters, **108**, 140405(2012)
84 Wang Z, Sun Y, Chen X Q, et al., Dirac semimetal and topological phase transitions in A_3Bi(A=Na, K, Rb) Physical Review B, **85**, 195320(2012)
85 Bonderson P, Das Sarma S, Freedman M, et al., A Blueprint for a topologically fault-tolerant quantum computer, Quantum Physics arXiv: 1003.2856(2010)
86 Fu L, Kane C L, Superconducting proximity effect and Majorana Fermions at the surface of a topological insulator, Physical Review Letters, **100**, 096407(2008)
87 Wang M X, Liu C, Xu J P, et al., The coexistence of superconductivity and topological order in the Bi_2Se_3 thin films, Science, **336** (6077), 52(2012)
88 Wang E, Ding H, Fedorov A V, et al., Fully gapped topological surface states in Bi_2Se_3 films induced by a d-wave high-temperature superconductor, Nature Physics, **9**(10), 621(2013)
89 Mourik V, Zuo K, Frolov S M, et al., Signatures of majorana fermions in hybrid superconductor-semiconductor nanowire devices, Science, **336**(6084), 1003(2012)
90 Fu L, Topological crystalline insulators, Physical Review Letters, **106**, 106802(2011)
91 Hsieh T H, Lin H, Liu J, et al., Topological crystalline insulators in the SnTe material class, Nature Communications, **3**(7), 982(2012)
92 Dziawa P, Kowalski B J, Dybko K, et al., Topological crystalline insulator states in $Pb_{1-x}Sn_xSe$, Nature Materials, **11**(12), 1023(2012)
93 Yan C, Liu J, Zang Y, et al., Experimental observation of Dirac-like surface states and topological phase transition in $Pb_{1-x}Sn_xTe$(111) films, Physical Review Letters, **112**, 186801(2014)
94 Fang C, Gilbert M J, Bernevig B A, Large-Chern-Number quantum anomalous Hall effect in thin-film topological crystalline insulators, Physical Review Letters, **112**, 046801(2014)
95 Dzero M, Sun K, Galitski V, et al., Topological Kondo insulators, Physical Review Letters, **104**, 106408(2010)
96 Lu F, Zhao J, Weng H, et al, Correlated topological insulators with mixed valence, Physical Review Letters, **110**, 096401(2013)
97 Weng H, Zhao J, Wang Z, et al., Topological crystalline Kondo insulator in mixed valence Ytterbium borides, Physical Review Letters, **112**, 016403(2014)
98 Neupert T, Santos L, Chamon C, et al., Fractional quantum Hall states at zero magnetic field, Physical Review Letters, **106**, 236804 (2011)
99 Sun K, Gu Z, Katsura H, et al., Nearly flatbands with nontrivial topology, Physical Review Letters, **106**, 236803(2011)
100 Tang E, Mei J W, Wen X G, High-temperature fractional quantum Hall states, Physical Review Letters, **106**, 236802(2011)
101 Liu Z, Wang Z F, Mei J W, et al., Flat Chern band in a two-dimensional organometallic framework, Physical Review Letters, **110**, 106804(2013)
102 Liu Z K, Zhou B, Zhang Y, et al., Discovery of a three-dimensional topological Dirac semimetal, Na_3Bi, Science, **343**(6173), 864(2014)
103 Liu Z K, Jiang J, Zhou B, et al., A stable three-dimensional topological Dirac semimetal Cd_3As_2, Nature Materials, **13**(7), 677 (2014)
104 Xu G, Weng H, Wang Z, et al., Chern semimetal and the quantized anomalous Hall effect in $HgCr_2Se_4$, Physical Review Letters, **107**, 186806(2010)